

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-122803

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

C08L 33/10

C08K 3/00

C08K 3/08

C08K 5/00

(21)Application number : 05-078562

(71)Applicant : MITSUBISHI RAYON CO LTD

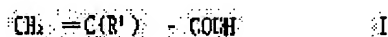
(22)Date of filing : 15.03.1993

(72)Inventor : IDA KOZO

(54) RARE EARTH ELEMENT-CONTAINING RESIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a rare earth element-containing resin having excellent selective absorption characteristics of radiation and electromagnetic radiation by polymerizing a resin-forming raw material comprising a methacrylic acid ester as a main component, a salt of a rare earth element and an unsaturated fatty acid, a solvent and a polymerization initiator in a mold.



CONSTITUTION: A mixture consisting of (A) a monomer comprising methacrylic acid ester as a main component

and/or its partial polymer, (B) a salt (e.g. lanthanum) of

B1: a rare earth element selected from lanthanum,

cerium, praseodymium, dysprosium, thulium, yttrium and

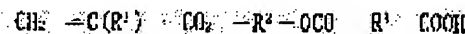
lutetium and B2: an unsaturated fatty acid selected from

formula I and formula II [R1 is H or 1-3C hydrocarbon

group; R2 is 2-6C alkylene group; R3 is 2-6C (un)saturated hydrocarbon group], (C) a solvent

(e.g. methacrylic acid) of formula III [R1 is 11-20C (un)saturated hydrocarbon group] showing

solubility of the components A and B and (D) a polymerization initiator is polymerized in a mold to give the objective resin containing 0.001-35wt.% rare earth element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2091880

[Date of registration] 18.09.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122803

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)IntCl ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 33/10	LHZ	7921-4J		
C 0 8 K 3/00	LHU	7242-4J		
3/08	KAB	7242-4J		
5/00	LHV	7242-4J		

審査請求 有 発明の数 2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-78562
(62)分割の表示 特願昭59-231427の分割
(22)出願日 昭和59年(1984)11月5日

(71)出願人 000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都中央区京橋2丁目3番19号
(72)発明者 井田 浩三
広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
ン株式会社内
(74)代理人 弁理士 山下 穰平

(54)【発明の名称】 希土元素含有樹脂及びその製造法

(57)【要約】

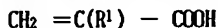
【構成】 (a) メタクリル酸エステルを主成分とする単量体単位と、(b) ランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムから選ばれた希土元素と一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{COOH}$ (式中、 R^1 は水素または炭素数1～3の炭化水素残基である) 及び一般式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CO}_2-\text{R}^2-\text{OCO}-\text{R}^3-\text{COOH}$ (式中、 R^1 は水素又は炭素数1～3の炭化水素残基であり、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基であり、 R^3 は炭素数2～6の飽和又は不飽和炭化水素残基である) から選ばれた不飽和脂肪酸との塩から選ばれた少なくとも一種の単量体単位とを含む、放射線及び電磁線の選択吸収性に優れた希土元素含有樹脂。

【効果】 本発明の希土元素含有樹脂は、希土元素に由来する放射線及び電磁波の選択吸収性、発光性等の諸物性を有し、耐候性があり且つ基材樹脂の屈折率を増加させる。

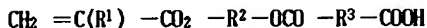
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) メタクリル酸エステルを主成分とする単量体単位と、

(b) ランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれた希土元素と一般式



(式中、 R^1 は水素または炭素数1～3の炭化水素残基である) 及び一般式

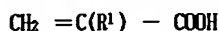


(式中、 R^1 は水素又は炭素数1～3の炭化水素残基であり、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基であり、 R^3 は炭素数2～6の飽和又は不飽和炭化水素残基である) からなる群から選ばれた不飽和脂肪酸との塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の単量体単位を含む、放射線及び電磁線の選択吸収性に優れた希土元素含有樹脂。

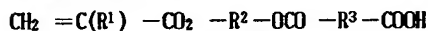
【請求項2】 希土元素の量が樹脂の重量基準で希土元素として0.001～3.5重量%である請求項1記載の希土元素含有樹脂。

【請求項3】 (a) メタクリル酸エステルを主成分として含有する単量体及びそれらの部分重合体からなる群から選ばれた樹脂形成原料、

(b) ランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれた希土元素と一般式



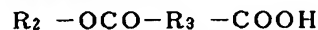
(式中、 R^1 は水素または炭素数1～3の炭化水素残基である) 及び一般式



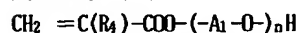
(式中、 R^1 は水素又は炭素数1～3の炭化水素残基であり、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基であり、 R^3 は炭素数2～6の飽和又は不飽和炭化水素残基である) からなる群から選ばれた不飽和脂肪酸との塩からなる群から選ばれた少なくとも一種、

(c) 上記成分(a) 及び(b) に対して溶解性を示す一般式

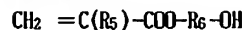
$\text{R}_1 - \text{COOH}$
(式中、 R_1 は炭素数1～20の飽和又は不飽和の炭化水素残基である) ;



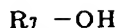
(式中、 R_2 は水素又は炭素数1～9の炭化水素残基であり、 R_3 は炭素数1～4の飽和又は不飽和の炭化水素残基である) ;



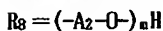
(式中、 R_4 は水素又はメチル基であり、 A_1 は炭素数2～6のアルキレン基であり、 n は0又は1～10の整数である) ;



(式中、 R_5 は水素又はメチル基であり、 R_6 は炭素数2～6のアルキレン基である) ;



(式中、 R_7 は炭素数3～10の飽和又は不飽和の炭化水素残基である) ; 及び



(式中、 R_8 は水酸基又は炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素残基であり、 A_2 は炭素数2～4のアルキレン基であり、 m は1～10の整数である) の化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒、及び

(d) 重合開始剤

10 よりなる混合物を鋳型中で重合させることを特徴とする放射線及び電磁線の選択吸収性に優れた希土元素含有樹脂の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれた希土元素を含有する樹脂に関し、より詳しくは、希土元素に由来する放射線及び電磁波の選択吸収性、発光性等の諸物性を有する希土元素含有樹脂及びその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、可視領域の特定の波長の光を選択的に吸収する合成樹脂への添加剤としてはアゾ系、ジアゾ系、アンスラキノン系等の油溶性染料が数多く知られている。これらは樹脂原料に溶解させて使用することができるといった長所をもつものの、吸収の波長依存性をみると、広い波長範囲にわたって吸収している。すなわち、ブロードな吸収となり、このため例えば波長450nm付近の光線を十分に吸収させようとすれば波長350nmから500nmの広い範囲の光線まで吸収されるため、選択吸収の用途によっては欠点となる。また、これらの染料は一般に耐候性が劣り、ある場合には1週間ほどの太陽光の照射、あるいは、180℃近くの温度で吸収が弱まったり消失したりするものが多い。

【0003】一方、可視光線よりも更に短波長の電磁波であるX線やγ線の吸収においては、合成樹脂に鉛化合物やビスマス化合物等を添加して可視領域において透明な合成樹脂の得られることが知られている。光子の吸収能力を示す数値として質量吸収係数(cm^2/g)をみると、原子の軌道電子の軌道間遷移に伴う吸収端エネルギーが原子により異なるためX線及びγ線のエネルギー領域では質量吸収係数の値が不連続に変化している。即ち、鉛とセリウムの質量吸収係数を比較すると、セリウムの L_3 吸収端(5.723keV)より鉛の L_3 吸収端(13.040keV)の間及びセリウムのK吸収端(40.440keV)より鉛の L_3 -K吸収端(74.960keV)の間では、鉛よりもセリウムの方が質量吸収係数が数倍大きいことが知られている。

【0004】同様に原子番号81のタリウムから原子番号46のバリウムまでの元素についても同様である。

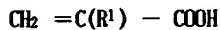
従って、光子のエネルギー範囲を限定して考えると各種の元素にはそれぞれ特有の、鉛より大きな光子吸収能のことが理解される。

【0005】

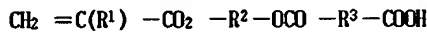
【発明が解決しようとする課題】本発明者は、近赤外線、可視光線、紫外光線およびX線、 γ 線領域の電磁波に対し、一般の有機合成樹脂は吸収がみられないのが通常であるが、これに希土元素を含有させるとそれぞれに特有のシャープな特定吸収を示すことを利用し、従来にみられないような耐候性があり且つ電磁波の選択吸収性能を有する樹脂を見出した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の希土元素含有樹脂は、(a) メタクリル酸エステルを主成分とする単量体単位と、(b) ランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれた希土元素と一般式



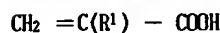
(式中、 R^1 は水素または炭素数1～3の炭化水素残基である) 及び一般式



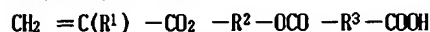
(式中、 R^1 は水素又は炭素数1～3の炭化水素残基であり、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基であり、 R^3 は炭素数2～6の飽和又は不飽和炭化水素残基である) からなる群から選ばれた不飽和脂肪酸との塩からなる群から選ばれた少なくとも一種の単量体単位とを含むものであって、放射線及び電磁線の選択吸収性に優れたものである。

【0007】本発明の樹脂に用いる希土元素の量は樹脂の重量基準で希土元素として0.001%ないし35%であり、0.001%よりも少ないと希土元素に由来する効果が小さく、35%を超えると樹脂組成物の機械的物性を損なうので好ましくない。

【0008】これら希土元素は、これらの基土元素と前記の特定の不飽和脂肪酸との塩からなる群から選ばれた少なくとも一種を、メタクリル酸エステルを主成分として含有する単量体又はそれらの部分重合体と共重合させることによって希土元素を樹脂中に含有させることができる。特に散乱のない透明な樹脂を得るには、(a) メタクリル酸エステルを主成分として含有する単量体及びそれらの部分重合体からなる群から選ばれた樹脂形成原料、(b) ランタン、セリウム、プラセオジウム、ジスプロシウム、ツリウム、イッテルビウム及びルテチウムからなる群から選ばれた希土元素と一般式

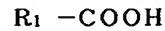


(式中、 R^1 は水素または炭素数1～3の炭化水素残基である) 及び一般式

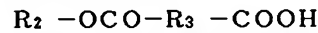


(式中、 R^1 は水素又は炭素数1～3の炭化水素残基であり、 R^2 は炭素数2～6のアルキレン基であり、 R^3

は炭素数2～6の飽和又は不飽和炭化水素残基である) からなる群から選ばれた不飽和脂肪酸との塩からなる群から選ばれた少なくとも一種、(c) 上記成分(a) 及び(b) に対して溶解性を示す一般式



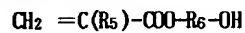
(式中、 R_1 は炭素数1～20の飽和又は不飽和の炭化水素残基である) ;



(式中、 R_2 は水素又は炭素数1～9の炭化水素残基であり、 R_3 は炭素数1～4の飽和又は不飽和の炭化水素残基である) ;



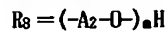
(式中、 R_4 は水素又はメチル基であり、 A_1 は炭素数2～6のアルキレン基であり、 n は0又は1～10の整数である) ;



(式中、 R_5 は水素又はメチル基であり、 R_6 は炭素数2～6のアルキレン基である) ;



20 (式中、 R_7 は炭素数3～10の飽和又は不飽和の炭化水素残基である) ; 及び



(式中、 R_8 は水酸基又は炭素数1～10の飽和又は不飽和の炭化水素残基であり、 A_2 は炭素数2～4のアルキレン基であり、 m は1～10の整数である) の化合物からなる群から選ばれた少なくとも1種の溶媒、及び(d) 重合開始剤

よりなる混合物を鋳型中で重合させることよりなる、希土元素含有樹脂の製造法が適している。

30 【0009】メタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸アルキル、またはメタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸テトラヒドロフリル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸メタリル、メタクリル酸 β -ナフチル、メタクリル酸 β -アミノエチル、メタクリル酸2-メトキシエチル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート及びこれらのハロゲン置換メタクリレート等である。

【0010】前記一般式(1)、(2)、(3)、(4)、(5) および(6)で示される溶媒は、希土元素化合物を樹脂形成原料に均一に溶解させるための共溶媒であって、具体的には例えばメタクリル酸、アクリル酸等の不飽和カルボン酸、プロピオン酸、イソ酪酸、 n -酪酸、カプロン

5

酸、カプリル酸、カプリン酸、2-エチルヘキサン酸、ステアリン酸、ナフテン酸等の飽和または不飽和の脂肪酸、 α -ヒドロキシエチルアクリレート、 α -ヒドロキシエチルメタクリレート等の不飽和アルコール、プロピルアルコール、シクロヘキシルアルコール等の飽和脂肪族アルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコールがあげられる。

【0011】これらの溶媒のうち、メタクリル酸、アクリル酸、 α -ヒドロキシエチルメタクリレート、 α -ヒドロキシエチルアクリレート等の如くメタクリル酸メチルと共重合性のある単量体が好ましい。これらの溶媒は単独または2種以上を組み合わせて用いることができる。上記溶媒の使用量は、使用する希土元素化合物の種類、量により一概に決めることが出来ないが、40重量%以下、好ましくは、10重量%以下である。使用量が40重量%を越える場合には得られる樹脂組成物の機械的、熱的性質を低下させるので好ましくない。

【0012】上記の共重合において使用する重合開始剤としては、例えば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド等の過酸化物系、 α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル、 α 、 α' -アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、 α 、 α' -アゾビス(2,4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル)等のアゾビス系のような公知のラジカル開始剤が使用できる。これらの重合開始剤は単独または2種以上を混合して使用でき、その使用量は樹脂原料100重量部に対して0.001ないし0.1重量部である。

【0013】本発明の樹脂を得るに際しての共重合法としては特に限定されないが、好ましい共重合法として鑄込重合があげられる。この鑄込重合の場合には前記成分(a)、(b)、(c)および(d)から調製された混合物を、例えば無機ガラス、ステンレススチール、ニッケルクロムまたはアルミニウムからなるセルとガasketとで構成された鑄型内に注入して重合させる。特別な用途の場合には、室温以下の低温度で放射線重合を行なわせることもできる。通常は、45ないし95℃で0.3ないし15時間、更に引続き100ないし145℃で10分ないし5時間かけて重合を完結させる。

【0014】本発明においては必要に応じて紫外線吸収剤、離型剤、熱安定剤、その他の波長の光を吸収させるための光吸収剤、光拡散剤、放射線遮蔽材等を添加することもできる。

【0015】以上に述べたような構成からなる本発明の希土元素含有樹脂は、希土元素に起因する光選択吸収性能の他に、基材樹脂の屈折率を増加させたり、X線、 γ 線に対する放射線の吸収能力、熱中性子線に対する吸収能力を付与したりし、フィルター、レンズ、照明カバー、映像用スクリーン、放射線に対するプロテクトフィルター、シンチレーター、発光体等に利用することがで

6

きるが、これらに限定されるものではない。

【0016】次に実施例によって本発明を更に詳しく説明するが本発明を限定するものではない。

実施例1

メタクリル酸ランタン8g、 n -オクチル酸2g、プロピレングリコール1g、 α -ヒドロキシエチルメタクリレート1g、スチレン5g及びメタクリル酸メチル83gを混合した。この混合液は無色透明液であった。

【0017】次にこの混合液に重合触媒として0.04gの α 、 α' -アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)および離型剤として0.005gのジオクチルスルホサクシネートナトリウム塩を添加して溶解させた後、脱気し、予め製品の板厚が2mmとなるように設定された常法の無機ガラスの鑄型中に注入し、この鑄型を65℃の温水中に180分浸漬し、次いで110℃の空気浴中に120分滞在させて重合を完結させた。鑄型から取り出した樹脂板は無色透明であった。

実施例2

メタクリル酸ネオジム4g、メタクリル酸ランタン4g、ラウリン酸4gおよびプロピレングリコール1gをメタクリル酸メチル87gに混合し、溶解させ、実施例1と同じ重合条件で鑄込重合を行なった。得られた樹脂板はピンク色透明であった。

実施例3

メタクリル酸ブラセオジム8g、 n -オクチル酸2g、プロピレングリコール1g、 α -ヒドロキシエチルメタクリレート1g、スチレン5g及びメタクリル酸メチル83gを混合し、実施例1と同じ重合条件で鑄込重合を行なった。得られた樹脂板は淡黄緑色の透明板であった。

実施例4

メタクリル酸ネオジム4g、メタクリル酸ブラセオジム4g、ラウリン酸4g及びプロピレングリコール1gをメタクリル酸メチル87gに混合し、溶解させ、実施例1と同じ重合条件で鑄込重合を行なった。得られた樹脂板は透明で淡黄緑色をしていた。

実施例5

メタクリル酸ブラセオジム20g、ラウリン酸7g、プロピレングリコール4gおよびメタクリル酸メチル69gを混合し、実施例1と同じ重合条件で鑄込重合を行なった。得られた樹脂板は黄緑色で透明であった。

実施例6

メタクリル酸ブラセオジム20g、ラウリン酸7g及びメタクリル酸メチル73gを混合し、実施例1と同じ重合条件で鑄込重合を行なった。得られた樹脂板は黄緑色で透明であった。

実施例7

メタクリル酸ブラセオジム20g、ラウリン酸7g及びテトラヒドロフルリルメタクリレート73gを混合し、実施例1と同じ重合条件で鑄込重合を行なった。得られた

樹脂板は黄緑色で透明であった。

実施例8

メタクリル酸トリウム8g、n-オクチル酸2g、プロピレングリコール1g、 α -ヒドロキシエチルメタクリレート1g、スチレン5g及びメタクリル酸メチル83gを混合し、実施例1と同じ重合条件で鋳込重合を行なった。得られた樹脂板は淡赤色の透明板であった。

実施例9

メタクリル酸ネオジム4g、メタクリル酸ジスプロシウム4g、ラウリン酸4g及びアロピレングリコール1gをメタクリル酸メチル87gに混合し、溶解させ、実施例1と同じ重合条件で鋳込重合を行なった。得られた樹脂板は透明で淡黄色をしていた。

比較例

スピロン・イエローGRCH・Special(保土谷化学社製品)0.002g及びアマブラストイエローAGB(アメリカンアニリン社製品)0.005gをそれぞれメタクリル酸メチル100gに溶解させ、実施例1と同じ重合条件でそれぞれ鋳込重合を行なった。得られた樹脂板はそれぞれ淡黄色で透明であった。実施例およ

び比較例で得られた樹脂板はいずれも波長450nm付近で吸収がみられるものの第1図の分光透過率曲線で分るように実施例はシャープな吸収を、比較例ではブロードな吸収を示している。また、これらを広島県大竹市において夏期1ヶ月間屋外曝露をしたところ実施例では吸収の強度は変わらなかったが、比較例ではほとんど色が消えてしまった。

【0018】

【発明の効果】本発明の希土元素含有樹脂は、希土元素に由来する放射線及び電磁波の選択吸収性、発光性等の諸物性を有し、耐候性があり且つ基材樹脂の屈折率を増加させたりし、フィルター、レンズ、照明カバー、映像用スクリーン、放射線に対するプロテクトフィルター、シンチレーター、発光体等に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】日光分光光度計MODEL 307による樹脂板の分光透過率曲線を示し、曲線aは実施例5の樹脂板の場合を、曲線bは比較例(アマブラストイエローAGB)の場合及び曲線cは比較例(スピロンイエローGRCHスペシャル)の場合をそれぞれ示す。

【図1】

